

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl: 12 o - 12

Behördenbesitz

No abstracts

Offenlegungsschrift 1418 465

Aktenzeichen: P 14 18 465.7 (W 25 218 IVb/12o)

Anmeldetag: 16. März 1959

Offenlegungstag: 3. Oktober 1968

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Peressigsäurelösungen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, 800 München

Vertreter: —

Als Erfinder benannt: Sixt, Dr. Johann; Lohringer, Werner; 8000 München

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 5. 1. 1968

ORIGINAL INSPECTED

10. 68 809 801/331 4/80

COPY

W 25 218 IVb/12 a

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 1

Verfahren zur Herstellung von Peressigsäurelösungen.

Es ist bekannt, Acetaldehydmonoperoxacetal dadurch herzustellen, daß in Acetaldehyd Sauerstoff, z.B. unter Bestrahlung mit UV-Licht bei etwa 0° C eingeleitet wird. Das entstandene Acetaldehydmonoperoxacetal wird durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ohne Zusatz eines Katalysators in Peressigsäure und Acetaldehyd gespalten. (Angew. Chemie 65 (1953), 463).

Bei diesem Verfahren ist es schwierig, die Spaltung ohne erhebliche Verluste an aktivem Sauerstoff durchzuführen; denn bevor die Spaltung beendet ist, reagiert der flüssige Acetaldehyd sehr rasch mit der Persäure unter exothermer Bildung von Essigsäure. Schon diese geringe Essigsäurebildung verursacht hierbei eine erhebliche Temperatursteigerung.

Nach der Patentanmeldung W 21 641 IVb/12a wird das Acetaldehydmonoperoxacetal bei tropfenweiser Zugabe z.B. in einen erhitzten Kolben bei einer Temperatur unter 50° C sofort verdampft. Werden die Dämpfe anschließend einer fraktionierten Kondensation unterworfen, so gelingt es, besonders bei wiederholter Verdampfung und Kondensation eine hohe Ausbeute an Persäure aus der primären Perverbindung zu erhalten.

Nach einem anderen Verfahren werden Lösungen des Acetaldehydmonoperoxacetals verdampft und die Dämpfe in einer Heisschlange überhitzt. Dabei spalten sie sich in Persäure und Acetaldehyd, und aus diesen Spaltprodukten wird die gebildete Persäure vom Acetaldehyd in bekannter Weise durch Destillation getrennt. (J.Am.chem.Soc. Vol. 79 (1957), 5985).

Ferner ist die Spaltung von Acetaldehydmonoperoxacetal in flüssiger Phase in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren bekannt (A.P. 2 833 813 und A.P. 2 833 814.)

- 2 -

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 7

809801/0331

COPY

Es wurde nun gefunden, daß die Spaltung in flüssiger Phase ohne Zusatz eines Katalysators unter Verhütung einer Essigsäurebildung gelingt. Dies wird dadurch erreicht, daß eine Acetaldehydperacetal-methaltende Lösung langsam der Spaltungsapparatur z.B. in einer Kolonne zugeführt, in einem Temperaturbereich zwischen +5 bis etwa 50 °C gespalten und der hierbei anfallende Acetaldehyd nach Maßgabe seiner Bildung laufend abdestilliert wird. Das Arbeiten bei einer Temperatur von über 50 °C erweist sich deshalb als weniger vorteilhaft, weil hierbei die Ausbeute absinkt. Bei diesem Verfahren ist es nicht nötig, etwa noch vorhandenen freien Acetaldehyd von dem Peracetal zuvor zu entfernen, was sehr umständlich ist. Der Acetaldehyd wird unter den angewandten Versuchsbedingungen aus dem tropfenweise der Spaltungsapparatur zugefügten Ausgangsgemisch unmittelbar beim Eintritt in diese mittels eines inerten Dampfes angetrieben und wirkt somit nur in geringfügiger Weise störend.

Die zur Entfernung der Spaltprodukte aus der Reaktion verwendeten inerten Dämpfe werden aus Flüssigkeiten, die unter 100 °C siedend, wie z.B. Essigester, Aceton, Äther, Methylenchlorid, erzeugt, die der Spaltkolonne aus einem an die Kolonne unten angeschlossenen Verdampfungsgefäß zugeleitet werden können. Die aldehydhaltigen Dämpfe werden in einem über der Kolonne angeordneten Rückflußkühler fraktioniert kondensiert, wobei der Acetaldehyd dampförmig abgeführt und das Kondensat des aldehydfreien Trägerdampfes ganz oder teilweise zurückgeleitet wird. Im Verdampfungsgefäß sammelt sich das Kondensat, bestehend aus der Hilfsflüssigkeit und der Peressigsäure, wobei erstere wieder verdampft wird. Der Druck in der Apparatur wird je nach dem Siedepunkt der verwendeten Hilfsflüssigkeit eingestellt, um deren Verdampfungstemperatur zu regeln.

Gegenüber den bisherigen Verfahren bringt die Spaltung in flüssiger Phase bei wirtschaftlich günstiger Temperatur einen erheblichen Fortschritt. Da man in Abwesenheit von Katalysatoren arbeitet, wird eine Korrosion der Apparatur verhütet und es wird eine reine katalysatorfreie Peressigsäurelösung erhalten. Ein weiterer bemerkenswerter Vorteil gegenüber der Arbeitsweise in der Dampfphase besteht darin, daß im Gegensatz zu diesem Verfahren keine Stauung und Überhitzung

intreten kann, die beim Arbeiten in der Dampfphase nicht selten Ausbeuteminderungen infolge Zersetzung des angestauten Acetaldehyds mit sich bringen und dieses Spaltprodukt als zur Folge hatten.

Der Unterschied gegenüber der DAS 1 045 315 besteht darin, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Verdampfen und Überhitzen des Dampfes zur Spaltung in einer Spaltsäule und dementsprechend kein eigener apparativer Teil hierfür erforderlich ist, z.B. in Form einer Spaltschleife.

Man kann das Acetaldehydperacetal auch mit inerten Lösungsmitteln verdünnt anwenden, doch bringt eine zu große Verdünnung kaum einen Vorteil.

Nach dem vorliegenden Verfahren kann man sowohl hochkonzentrierte, als auch verdünnte, lösungsmittelhaltige Peressigsäure gewinnen. Außerdem kann das Verfahren leicht kontinuierlich gestaltet werden.

#### Beispiel 1

In eine durch eingeleitete Äthylacetatdämpfe auf 35 - 37° C vorgewärmte Kolonne von 1,3 m Höhe, die mit Füllkörper-Ringen von 5 mm Durchmesser beschriftet ist und unter einem Vakuum von 210 mm steht, wird in oberen Drittel ein Acetaldehydmonoperacetal enthaltendes Gemisch mit einem Gehalt von 58 % Acetaldehydperacetal, 3,5 % Essigsäure und 3,8 % Acetaldehyd mit einer Geschwindigkeit von 100 cm je Stunde eingetropft. Insgesamt werden 300 cm angewandt. Am unteren Ende der Kolonne werden stündlich 400 cm Essigester-Dampf, als Flüssigkeit berechnet, zugeführt. Dem unteren Abschluß der Kolonne bildet ein Kolben, der sich in einem auf 45° C erwärmten Wasserbad befindet. In ihm sammelt sich die Peressigsäure neben zurückfließenden Essigester. Letzterer wird unter den oben genannten Temperatur- und Druckbedingungen teilweise sofort wieder verdampft.

Am oberen Ende der Kolonne stellt sich eine Temperatur von ca. 35° C ein. In einem angeschlossenen Rückflußkühler wird der Essigester kondensiert, während der Acetaldehyd dampfförmig abgeleitet wird. Der Essigester fließt zum größeren Teil in die Kolonne zurück. Nach Beendigung des Versuches befinden sich im Kolben 570 cm einer 17,9 % Peressigsäure enthaltenden Essigesterlösung, was einer Peressigsäure-

ORIGINAL INSPECTED - 4 -

ante, berechnet auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff des Aus-  
angeproduktes von 93 % entspricht.

#### Beispiel 2

Es wird in der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 gearbeitet.  
Die angewandte Lösung enthält 78 % Acetaldehydperacetal, 4,2 %  
Essigsäure, 17,8 % freien Acetaldehyd. Insgesamt werden 200 g ange-  
wandt, die in 2 Stunden aufgegeben sind. Der Kolben am unteren  
Kolonnenende wird mit 400 ccm Äthylacetat beschickt und befindet  
sich in einem Wasserbad von 25°, wodurch eine lebhaftere Verdampfung  
des Lösungsmittels bewirkt wird. Am Kolonnenkopf herrscht bei  
einem Vakuum von 20 mm eine Temperatur von 8° C. Ein kleinerer Teil  
des im Kolonnenkopf erhaltenen Kondensates wird abgeführt. Der Rest  
wird in die Kolonne zurückgeleitet. Nach Beendigung des Zulaufs  
wird noch eine weitere Stunde zur vollständigen Entfernung des  
Acetaldehyds destilliert. Die anschließende Analyse ergibt eine  
Ausbeute an Persäure von 94 %, bezogen auf die ursprüngliche Menge  
aktiven Sauerstoffs.

#### Beispiel 3

Es werden 150 g einer 75 %-igen Peracetal-Lösung, die außerdem  
einige Prozent Essigsäure und im übrigen freien Acetaldehyd ent-  
hält, in der Apparatur des Beispiels 1 im Laufe von 1 1/2 Std.  
aufgegeben. Als Lösungsmittel werden 400 ccm Äthyläther in den  
am unteren Ende der Kolonne angebrachten Siedekolben eingebracht.  
Es wird bei Normaldruck und bei einer Wasserbadtemperatur von  
5° C gearbeitet. Am Kopf der Kolonne stellt sich eine Temperatur von  
4° C ein. Vom Rücklauf wird wiederum ein kleiner Teil abgeführt. Die  
Versuchsdauer beträgt 2 Stunden. Die Ausbeute an Persäure wurde zu-  
nächst 90 % ermittelt.

#### Beispiel 4

In eine 6 m hohe, 100 mm weite, mit Porzellan-Füllkörpern beschickte  
Destillationskolonne aus V<sub>4</sub>A-Stahl wurden in einer Höhe von ca. 4 m  
1 Liter einer Acetaldehydmonoperacetal-Essigester-Lösung in flüssiger Form

j Stunde kontinuierlich eingeführt. Die Destillationskolonne wurde dabei unter einem Vakuum von 150 mm betrieben und durch in den Kolonnensumpf (ca. 4 l) eingebrachten siedenden Essigester auf ca. 31 - 32° C aufgeheizt. Die Peracetallösung enthielt 352 g reines Peracetat, 170 g freies Acetaldehyd und 42 g Essigsäure je Liter und den Rest als Essigester.

Etwas oberhalb des Kolonnensumpfes wurde nunmehr stündlich 3 l Essigester in Dampfform eingeleitet, die zusammen mit dem Dampf, der in Kolonnensumpf durch Verdampfung des Kolonnenrücklaufes erzeugt wurde, in Gegenstrom gegen die herabrieselnde flüssige Peracetallösung unter Aufrechterhaltung der Temperatur von ca. 31° den jeweils abgespaltenen Acetaldehyd wegführten.

Am Kopf der Kolonne war ein kombinierter Wasser-Sole-Kühler angeschlossen, durch den der Essigester- und Acetaldehyddampf gemeinsam kondensiert wurde. Das Gesamtkondensat von 7,2 l je Stunde lief durch ein barometrisches Fallrohr ab. Hiervon wurden im Kreislauf 4 l als Rücklauf abgesweigt, mit einem Phosphatstabilisator, z.B. Natriumverbindung der Polyphosphorsäure, (unter 1°/oo) versetzt und auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt. Der Rest von ca. 3,2 l wurde zur Aufarbeitung auf Essigester und Acetaldehyd abgeführt.

Die in der Kolonne herabfließende, aus dem Peracetat entstandene Peressigsäure sammelte sich zusammen mit dem nicht verdampften Essigester im Sumpf der Kolonne, aus dem sie mittels einer Pumpe herausgesaugt, auf Normaldruck gebracht und gelagert wurde. Die stündliche Menge betrug 1,7 l. Der Gehalt dieser Lösung Peressigsäure war 246 g je Liter. Die Gesamtproduktion betrug demnach stündlich 418 g, was einer Ausbeute von 94 % bezogen auf den angewandten aktiven Sauerstoff entspricht. Die gewonnene Peressigsäure war praktisch frei von Peracetat.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Peressigsäure durch Spaltung von Acetaldehydmonoperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Acetaldehydperoxid enthaltendes Gemisch in einer Spaltkolonne bei einer Temperatur von 5 bis etwa 50° von oben nach unten in Gegenstrom zu dem Dampf einer inerten Flüssigkeit fließen läßt an Kopf der Kolonne den bei der Spaltung gebildeten Acetaldehyd abzieht und die inerte Flüssigkeit nach ihrer Kondensation ganz oder teilweise wieder in die Kolonne zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vordampfung in der Spaltkolonne eine inerte Flüssigkeit verwendet, die bei Normaldruck unterhalb 100° C siedet.

ORIGINAL INSPECTED

809801/0331

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9.)